



## Mechanisch induzierte Chemie: neue Perspektiven auf der Nanometerskala\*\*

Irmgard Frank\*

namik-Simulation berücksichtigen lässt. Bei der 87. Internationalen Bunsen-Diskussionstagung, die vom 3. bis 6. Oktober in Tutzing stattfand, sollte das ganze Spektrum theoretischer Ansätze aktuellen experimentellen Entwicklungen gegenübergestellt werden.

Michael Klein (Philadelphia) lieferte im einleitenden Vortrag einen eindrucksvollen Überblick zu diesem Thema. Ein weites Feld wird dabei bereits durch seine eigenen Arbeiten abgedeckt: Auf ihn gehen die ersten Car-Parrinello-Moleküldynamik-Simulationen zu mechanisch induzierter Chemie zurück. Diese Untersuchungen zeigen das Verhalten eines molekularen Knotens unter starker Zugspannung bis zum Bindungsriß.<sup>[3]</sup> Darüber hinaus konnten Folgereaktionen beobachtet werden, wie etwa die Bildung eines Ringes aus den Fragmenten. Für die Untersuchung von Phänomenen auf größeren Skalen wurden bei diesen Studien klassische Moleküldynamik-Rechnungen eingesetzt. Zudem wurden Coarse-Grain-Methoden entwickelt, um so auch wesentlich größere molekulare Systeme studieren zu können. Hier ging man vom atomaren Ansatz weg und konnte so beispielsweise das Eindringen von Makromolekülen in biologische Membranen simulieren.<sup>[4]</sup>

Die Simulation von Biosystemen unter mechanischer Belastung nimmt eine besonders wichtige Stellung ein. Klaus Schulten (Urbana) präsentierte Simulationen an hochkomplexen biologischen Systemen. Auch seine Gruppe nutzt dabei je nach Art des Problems ein breites Spektrum von Methoden. Wichtig ist hier NAMD oder NAMD2 („Not (just) Another Molecular Dynamics Program“), der von Klaus Schulten entwickelte Code für klassische Moleküldynamik-Simulationen an extrem großen Systemen. Damit konnten beispielsweise Systeme wie  $\alpha$ -Hämolsin mit Membrumgebung (ca. 300000 Atome) studiert werden.<sup>[5]</sup> Zusammen

mit dem Steered-Molecular-Dynamics-(SMD)-Ansatz, der ebenfalls in der Gruppe von Klaus Schulten entwickelt wurde, und ergänzt durch das vielseitige Graphikprogramm VMD steht ein mächtiges Paket zur Simulation großer Systeme unter mechanischer Beeinflussung zur Verfügung.

Ein generelles Problem nicht nur bei der Untersuchung der Proteindynamik, sondern auch bei der Simulation chemischer Reaktionen ist die begrenzte Zeitskala, die bei Moleküldynamik-Simulationen zugänglich ist. Daher werden derzeit von einigen Gruppen Methoden entwickelt, die Umlagerungen oder chemische Reaktionen in einer Simulation beschleunigen sollen. In mehreren vorgestellten Arbeiten kam dazu Metadynamik zum Einsatz, eine Methode, die kürzlich von Alessandro Laio und Michele Parrinello entwickelt wurde.<sup>[6]</sup> Metadynamik bietet damit eine Alternative zur Methode des „chemischen Flutens“ (Chemical Flooding) von Helmut Grubmüller (Göttingen). Dieser konnte die Effizienz seines Ansatzes mit der Simulation von chemischen Reaktionen an gespannten Ringsystemen eindrucksvoll demonstrieren. Chemical Flooding ergänzt damit das „Konformationsflutens“ (Conformational Flooding), mit dem sich Umlagerungen in großen Systemen studieren lassen. Helmut Grubmüller hat bereits vor vielen Jahren, zum Teil zusammen mit Paul Tavan (München), klassische Moleküldynamik-Simulationen an gespannten Systemen durchgeführt und die grundlegenden Phänomene charakterisiert. Die Anwendungen reichten dabei von einfachen Polymeren bis hin zur Simulation der Dissoziation des Streptavidin-Biotin-Komplexes.<sup>[7]</sup>

Die Arbeiten von Helmut Grubmüller stehen damit schon seit vielen Jahren in engem Zusammenhang mit den Experimenten von Matthias Rief (München), der in der Vergangenheit Zugexperimente an unterschiedlichsten

Die Idee, durch Ausübung mechanischer Kraft chemische Reaktionen zu induzieren, geht auf den Beginn des 20. Jahrhunderts zurück, als Ostwald den Begriff der Mechanochemie prägte.<sup>[1]</sup> Mechanisch induzierte Chemie hat damit im Bereich der Materialwissenschaften eine lange Geschichte und ist von ungebrochener Bedeutung für industrielle Anwendungen wie etwa die Herstellung von Elektrodenmaterialien.<sup>[2]</sup> Völlig neue Aspekte gewinnt dieses Gebiet durch aktuelle Entwicklungen in den Nanowissenschaften. Mit Rasterkraft- (AFM) und Rastertunnelmikroskopie (STM) ist es mittlerweile möglich, einzelne Moleküle zu manipulieren und chemische Reaktionen auszulösen. Von besonderer Bedeutung sind hier die Arbeiten der Gruppe von Hermann Gaub (München), der das Reißen einer einzelnen chemischen Bindung nachweisen und die dabei wirkende Kraft messen konnte. Parallel zu diesem Trend im experimentellen Bereich steht die Entwicklung von Moleküldynamik-Simulationsmethoden, die es ermöglichen, solche Vorgänge detailliert aufzuklären. Neben den klassischen Moleküldynamik-Rechnungen sind hier mittlerweile Car-Parrinello-Moleküldynamik-Rechnungen besonders wichtig geworden, durch die sich die quantenmechanische Natur chemischer Bindungen in einer Moleküldy-

[\*] Dr. I. Frank  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Department Chemie  
Butenandtstraße 5–13, Haus E  
81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-77568  
E-mail: frank@cup.uni-muenchen.de

[\*\*] 87. Internationale Bunsen-Diskussionstagung vom 3. bis 6. Oktober in Tutzing.

Systemen, unter anderem an Polysacchariden und DNA, durchgeführt hat.<sup>[8]</sup> Zusammen mit Hermann Gaub beantwortete er dabei die Frage, welche Kräfte beim Reißen einer einzelnen kovalenten Bindung auftreten können. Matthias Rief stellte aktuelle Befunde zur Entfaltung des grün fluoreszierenden Proteins (GFP) vor. Hier wurden zwei metastabile Zustände gefunden, über die die Entfaltung abläuft. Auf der Grundlage der Experimente konnte die Freie-Energie-Landschaft detailliert charakterisiert werden.<sup>[9]</sup>

Ein weiterer Höhepunkt war der Vortrag von Peter Hamm (Zürich) zu photoschaltbaren Peptiden. Durch eine Photoreaktion gelingt es hier, mechanische Spannungen in einer Peptidkette zu induzieren. Mit Femtosekundenzeitaufgelöster Infrarot-Spektroskopie kann die darauf folgende, schnelle Dynamik im Peptid-Rückgrat auf einer Zeitskala von wenigen Pikosekunden studiert werden. Besonders bekannt geworden ist das Experiment mit Azobenzol als Photoschalter,<sup>[10]</sup> das von den Arbeitsgruppen von Gerhard Stock und Paul Tavan auch theoretisch untersucht worden ist. Peter Hamm diskutierte darüber hinaus den Einsatz alternativer Chromophore.

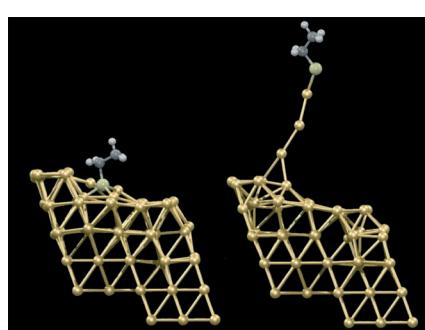
Derzeit arbeiten mehrere Gruppen daran, einzelne Farbstoffmoleküle unter Zugspannung spektroskopisch zu untersuchen, was unter anderem neue Möglichkeiten für die Entwicklung lokaler Spannungssonden bieten würde. Die vorgestellten Arbeiten aus den Gruppen von Claus Seidel (Düsseldorf) und Christoph Bräuchle (München)

lassen erwarten, dass dieses Ziel in nächster Zeit erreicht werden wird.

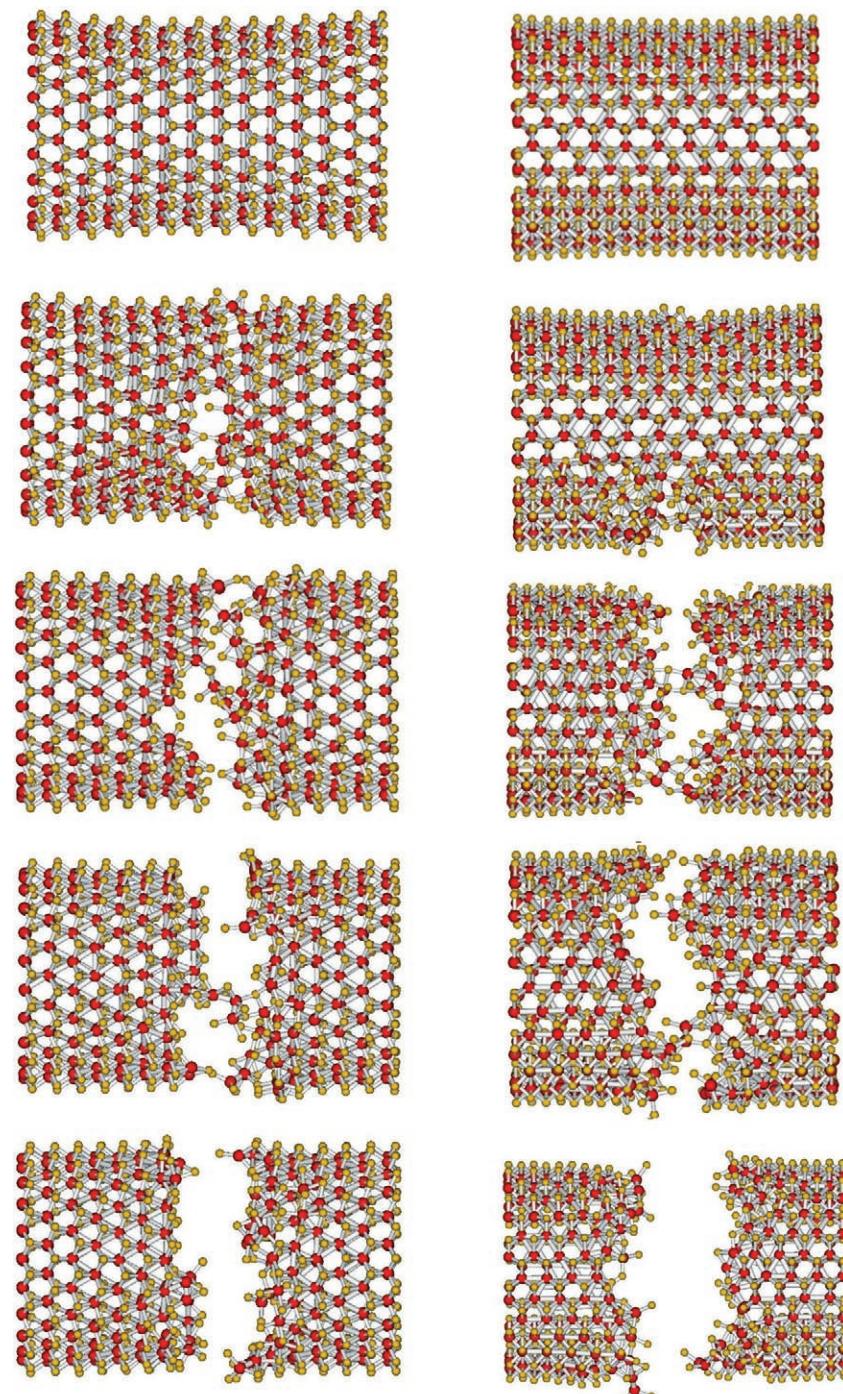
Den Abschluss der Tagung bildeten wieder Sitzungen mit theoretischem Hintergrund, eingeleitet mit dem Vortrag von Dominik Marx (Bochum). Seine Car-Parrinello-Moleküldynamik-Simulationen zur Erzeugung eines Gold-Nanodrahtes unter Zugspannung sind weit über die theoretische Chemie

hinaus bekannt geworden<sup>[11]</sup> (Abbildung 1). An diesen Systemen, die in der Gruppe von Harald Fuchs auch experimentell untersucht wurden, zeigt sich eindrucksvoll, welche erstaunlichen Phänomene im Nanometerbereich durch mechanischen Zug ausgelöst werden können.

Gotthard Seifert (Dresden) stellte Simulationen mit Tight-Binding-DFT-



**Abbildung 1.** Entstehung eines Gold-Nanodrahtes unter Zugspannung, modelliert mit Car-Parrinello-Moleküldynamik. Über Schwefel (hellgelb) wird eine ausreichend starke kovalente Anbindung an die Goldoberfläche erreicht (zur Verfügung gestellt von D. Marx).



**Abbildung 2.** Tight-Binding-DFT-Simulation des Reißens von MoS<sub>2</sub>-Nanoröhren unter mechanischer Belastung (zur Verfügung gestellt von I. Ivanovskaya, T. Heine und G. Seifert).

Rechnungen vor. Seine Untersuchungen von z.B. Molybdänsulfid-Nanoröhren<sup>[12]</sup> demonstrierten überzeugend die Leistungsfähigkeit der Methode im Bereich anorganischer Systeme (Abbildung 2). Die Simulationen zeigen detailliert, welche Prozesse ablaufen, wenn Nanoröhren unter extremer Zugspannung gebrochen werden.

Im abschließenden Überblick durch Klaus Schulten wurde deutlich, wie vielfältig das Gebiet der mechanisch induzierten Chemie ist, selbst wenn man sich auf die Betrachtung der Phänomene auf atomarer Skala beschränkt. Mit Hilfe der unterschiedlichen Moleküldynamikansätze (Car-Parrinello, Tight-Binding, Kraftfeld, Coarse-Grained) und mit Methoden der statistischen Mechanik können hochkomplexe Vor-

gänge auf verschiedenen Skalen von theoretischer Seite erklärt werden. Dies wird zusammen mit Einzelmolekülexperimenten und zeitaufgelöster Spektroskopie in nächster Zeit völlig neue Einblicke in die Vorgänge auf kleinsten Längen- und Zeitskalen in Materialien unter extremen Bedingungen liefern.

- 
- [1] W. Ostwald, *Handbuch der allgemeinen Chemie, Bd. 1*, Akademische Verlagsgesellschaft mbH, Leipzig, **1919**, 70.
  - [2] S. Kipp, V. Sepelak, K. D. Becker, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, 39, 384.
  - [3] A. M. Saitta, P. D. Soper, E. Wasserman, M. L. Klein, *Nature* **1999**, 399, 46.
  - [4] G. Srinivas, D. E. Discher, M. L. Klein, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 638.
  - [5] A. Aksimentiev, K. Schulten, *Biophys. J.* **2005**, 88, 3745.
  - [6] A. Laio, M. Parrinello, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 12562.
  - [7] H. Grubmüller, B. Heymann, P. Tavan, *Science* **1996**, 271, 997.
  - [8] M. Rief, H. Grubmüller, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 255.
  - [9] H. Dietz, M. Rief, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, 101, 16192.
  - [10] J. Bredenbeck, J. Helbing, A. Sieg, T. Schrader, W. Zinth, C. Renner, R. Behrendt, L. Moroder, J. Wachtveitl, P. Hamm, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 6452.
  - [11] D. Krüger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2353; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2251.
  - [12] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, T. Frauenheim, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 146.

DOI: [10.1002/ange.200504567](https://doi.org/10.1002/ange.200504567)